

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—190885

⑬ Int. Cl.³
B 41 M 5/00
B 41 J 3/04

識別記号
101

厅内整理番号
7381—2H
7231—2C

⑭ 公開 昭和59年(1984)10月29日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 記録媒体及びその製造方法

⑯ 特 願 昭58—66467

⑰ 出 願 昭58(1983)4月15日

⑱ 発明者 菅本成彦

東京都葛飾区東金町一丁目4番

1号三菱製紙株式会社中央研究所内

⑲ 出願人 三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内三丁目4番2号

⑳ 代理人 本木正也

明細書

1. 発明の名称

記録媒体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1 透明な支持体上に、少なくとも一層のインク受理層が設けられた記録媒体について、該インク受理層中にインク及び硬化された光硬化型樹脂が含有された記録媒体。

2 透明な支持体上に、少なくとも一層のインク受理層が設けられた記録シート上に、インクジェット記録後、その上に光硬化型樹脂を塗布し、インク受理層中に含浸させ、その後、光硬化型樹脂を硬化させることを特徴とする記録媒体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、インクの微小液滴を飛翔させて、文字、画像を形成するインクジェット記録方式を使い、文字、画像を透明なシート上に形成した記録媒体に関するものであり、更にインク受理層を透明にする方法に関するものである。

近年、インクジェット記録方式は、高速、高解像度、低噪音であり、多色化が容易であり、記録パターンの創造性が大きい等を特徴として、漢字をはじめ、様々なカラー图形情報のハードコピー、その他多くの用途において、急速に普及している。

特に各種のインク液が使えること及び記録パターンの創造性が大きいことを利用して、コンピューター端末等のカラーハードコピーを得る手段として注目されている。

一般に、インクジェット記録方式としては、荷電駆動方式、電界駆動方式等の加圧駆動型、対向電極との間の電圧によって静電的に加速噴出する静電加速度、圧力パルスによってインクを押し出すオンデマンドタイプの圧力パルス型、あるいは超音波の振動によりミストを発生させるインクミスト方式等があるが、いづれにしても液状のインク液を記録用媒体に付着させて記録画像を得るものである。

ところでインクジェット記録方式によって記録するときには、インクの吸収性が良く、記録用媒

体に付着したインク滴が速やかにインク受理層中に吸収され、見掛け上乾いた状態になること、更に、吸収されたインクドットの径が必要以上に大きくならないこと等々が記録用媒体に要求される。更にコンピューター端末のプリンターやプロッターとして各種カラー・ハードコピーが得られるようになると、オーバーヘッドプロジェクター等の光で投影するタイプの原稿としても使える、透明フィルム上にインクジェット記録画像が得られるような記録媒体も求められるようになつた。

一般にインク吸収性の大きいインク受理層はインクを吸収し保持するための空隙を多くする必要があり、空隙の多いインク受理層は当然、空気との界面を多く有することになり光を散乱し透過を防げるため不透明になる。また、透明な樹脂層をインク受理層とするような記録シートにおいては、充分なインク吸収性は得られず、特にインクが水系の溶媒を多く含む場合等は乾燥するまでに流れ出す等良好なインクジェット記録画像を得ることが出来ない。

-3-

透明支持体上に設けられるインク受理層は、インク吸収能力を与えるために、颗粒状の樹脂や繊維状物質を必要なら適量の接着剤とまぜて層状に形成したもので、微粉末状顔料と接着剤とから成る油料をコーターで塗布乾燥することで容易に得られ、またインクジェット適性のある紙やメンブレンフィルターの如き微細を穴のあいた合成シート等を貼り合せることでも得られる。本発明のために、インク受理層の構成物質は、使用する光硬化型樹脂の屈折率に近い屈折率を持つたもの程好ましく、透明性をよくするために出来るだけ屈折率の近い物質だけで構成するのが最もいい。本発明でインク受理層を空隙構成材料及び接着剤から成る塗料を塗抹することで構成する場合には、空隙構成材料として、たとえば炭酸カルシウム、カオリン(白土)、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸チタン、硫酸亜鉛、硫酸亜鉛、炭酸亜鉛、サテンホワイト、ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、ケイソウ土、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、アルミナ、合成シリ

本発明は、インクジェット記録画像を透明な記録用媒体上に作成する方法を複数検討した結果成されたもので、透明支持体上にインク吸収性の良好なインク受理層を設け、インクジェット装置によつてインクを噴射し、インク受理層に記録画像を形成したのち、光硬化型樹脂をインク受理層に塗布し硬化することによって、透明な記録シート上にインクジェット記録画像が形成された記録媒体を提供するものである。

以下に、本発明について詳細に説明する。本発明で使用する透明な支持体としては、熱可塑性合成樹脂フィルムが適当であり、通常、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース等の透明なシートが用いられる。更にこれらのシートとインク受理層との接着力を改善するため、コロナ放電処理、その他の一般的な処理や、クリヤー化下引層を設けることも可能である。この場合の下引層としては透明な樹脂ましく、通常、セラチン、ニトロセルロース等の樹脂層が用いられる。

-4-

カ、リトボン等の無機顔料及びプラスチックペイント、マイクロカプセル、尿素樹脂顔料等の有機性粒子が使用出来る。更にガラスピース、ガラスマイクロバブル、アルミナバブル、合成繊維、及びセルロース繊維などを空隙構成材料として使用することも出来る。ここで合成シリカとは四塩化ケイ素の熱分解、ケイ酸ナトリウムの酸、二酸化炭素、アンモニウム塩などによる複分解沈殿生成物等のいわゆるホワイトカーボン、ケイ酸ナトリウムの酸などによる熱分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル又はとのシリカゾルを加熱熟成して得られるココイタルシリカ、シリカゾルをゲル化させ、その生成条件をかえることによって数ミリミクロンから数十ミリミクロン位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となつたシリカゲル、更にはシリカゲル、ケイ酸ナトリウム、アルミニン酸ナトリウム等を出発物質として80℃～120℃で加熱して生成したいわゆる合成モレキニラーシープ等二酸化ケイ素を主体とする合成ケイ素化合物である。

本発明では上記顔料が主として使用されるが、中でも屈折率が1.43～1.60のいわゆる体质顔料が光硬化型樹脂の屈折率が概ね1.45～1.60程度なので好ましく、インクジェット記録装置のインク吸収性と云う面からこれら体质顔料の中でも合成シリカ顔料が比較面積も大きいため特に好ましい。

インク受選層中に使用される接着剤としては、例えは酸化鐵粉、エーテル化鉛粉、エステル化鐵粉、デキストリン等の銀粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロール誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、ポリビニルアルコール及びその誘導体、無水マレイン酸樹脂、通常のスチレン-ブタジエン共重合体、メタルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、或はこれらの各種重合体のカルボキシル

- 7 -

せることも可能である。

本発明でインク受選層中にインクを付与する方法、つまりインクジェット記録装置としては、加压運動型、静電加速型、圧力パルス型等各種方式のものが開発されているが、要はインク液を微小な滴又はミストにして飛翔させ、記録媒体上の所定の位置に付着出来るものであれば、その方式、インク液の構成等に特に制限はない。ただし、使用するインク液中の着色染料は光硬化型樹脂に溶解しにくいものの方が望ましく、水溶性の直接染料、酸性染料及び堿基性染料等が使用に適している。

本発明で使用される光硬化型樹脂としては、ビニル基またはビニリデン基を一個以上持ましくは複数個有する化合物であり、例えばアクリロイル基、アリル基、不飽和ポリエステル、ビニルオキシ、アクリルアミド基などを有する化合物があげられる。最も代表的なものは、ポリマー、ポリアミン又はアミノアルコール等と不飽和カルボン酸との反応物、ヒドロキシル基をもつアクリレー

基等の官能基含有化合物による官能基変性重合体ラテックス、メラミン樹脂、聚酰胺樹脂等の熱硬化合成功樹脂系接着剤等が用いられる。

これらの接着剤は顔料100部に対して2部～30部、好ましくは5部～20部添加されるが顔料の表面に充分な量を供給すれば良く、その量に特に制限はない。更に必要ならば顔料分散剤、増粘剤、流动促进剤、消泡剤、抑泡剤、触媒剤、着色剤等を適宜配合することは例ら差し支えない。

塗工機としては、一般に顔料被膜紙の搬送に用いられているより、プレードコーナー、ニアナイフコーナー、ロールコーナー、ブラッシュコーナー、カーテンコーナー、チャンブレックスコーナー、バーマー、グラビアコーナー等いづれも適用出来る。

塗布機の乾燥は、通常の乾燥方法、例えはガスヒーター、電気ヒーター、蒸気加熱ヒーター、熱風加熱等の各種方式で乾燥して、塗布層を作る。

塗層は1回に必要な量を設けてもよいし、又2回以上重ね塗りすることによって必要な適性を持た

- 8 -

トまたはメタクリレートとポリイソシアネートとの反応物などである。

たとえば代表的な化合物として、ポリエチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ベンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ベンタエリスリトールテトラアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1,2-ブタンジオールジアクリレート、テトラキス8-アクリロキシエチルエチレンジアミン、エボキシ樹脂とアクリル酸との反応物、メタクリル酸とベンタエリスリトールとアクリル酸との反応物、マレイン酸とジエチレングリコールとアクリル酸の縮合物、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ステレンなどがある。

これらのポリマー-やオリゴマー及び单量体は目的に応じて複数併用することも出来る。

本発明で光硬化型樹脂を硬化させるために光重合開始剤を使用する必要があるが、これら光重合

開始剤としては、通常用いられている公知の化合物でよいが例えば芳香族ケトン、キノン化合物、エーテル化合物、ニトロ化合物があげられる。

具体的としては、ベンゾキノン、フェナントレンキノン、ナフトキノン、ジイソプロピルフェナントレンキノン、ベンゾインズチルエーテル、ベンゾイン、フロインズチルエーテル、ミヒラーケトン、ミヒラーテオケトン、テトラフェニルロブインダイマー、フルオレノン、トリニトロフルオレノン、ターベンゾイルアミノナフタレンなどが含まれる。

これらは光硬化型樹脂に対し、0.1～3%程度添加される。

また光重合開始剤の増感試験を広げる効果のある光增感防歟剤として例えばアントラキノン、3-ニトロフルオレン等を併用することも出来る。

本発明に於いては、これら光硬化型樹脂に光重合開始剤を添加し、必要なら光硬化型樹脂モノマーや光增感防歟剤を加え光樹脂液を、前述の記録シートにインクジェット記録をした上に塗布含浸さ

-11-

化性樹脂や空気酸化型の樹脂及び光硬化型の樹脂等が考えられる。中でも光硬化型の樹脂は、硬化方法として、熱、紫外線、電子線等も考えられ、硬化速度、硬化手段、硬化樹脂の透明性、硬軟等、巾広く選択が可能なところから本発明の目的のためにには最も適している。

以下実施例を挙げて具体的に説明するがこれらの例は既定されるものではない。尚実施例中の部及ぶ量部及び量比等を意味する。

実施例1

コロナ処理をした厚さ75μmのポリエスチルフィルム、ポリビニルアルコール(クラレ社製PVA117)15部、合成シリカ(富士デビソン社製サイロイド620)100部よりなる固形分20%の塗布液を固形分で片面に15g/m²に至るようになし布、乾燥した。これを記録シートとしてインクジェットプリンターにて文字及び画像を、上記塗布面に記録しついでオリジエスチルアクリート系光硬化型樹脂(東亜合成化学工業社製アロエックス)100部、光重合開始剤としてベンゾインエチ

セラ。更に含浸させた樹脂を硬化させるために一般に紫外光を照てる。光源としては太陽光、キセノン灯、低圧及び高圧水銀灯、螢光灯などが用いられる。

本発明に於いて光硬化型樹脂が有効に用いられる理由は、光硬化型樹脂が硬化前は液状で記録シートのインク受収層中に浸透し易く、更に浸透した樹脂の殆ど全部が重合し硬化するため、樹脂から揮発するものがなく、従って透明性を保ったまま硬化出来ると云う点にある。

樹脂を溶媒に溶解したタイプの樹脂液は、それが硬化するためには溶媒が蒸発することが必要であり、その溶媒が水系であろうと非水系つまり有機系のものであろうと、それらが蒸発する過程において樹脂層中に空隙が生じ、結果として空隙の多いインク受収層を透明化することが出来ないため、全く使用出来ない。これらのことから本発明ではインク受収層に含浸する樹脂として無溶媒型の樹脂である必要があり、無溶媒型の樹脂で最終的に硬化出来るものとしては、二液混合型の熱塑

-12-

ルニーテル0.3部の混合溶媒物を塗布した。次いで塗布面に対してリソーカセノンファックスEX-150を用いてキセノン光を数回フラッシュ暴光した。この様にして作成した記録媒体はインクジェット記録画像を残すことなく透明なフィルム状に成形され充分な透明性を有しているためオーバーヘッドプロジェクター用の原稿としても充分使用出来るものであった。

比較として上記記録シート上にインクジェット記録を行うまでは全く同様にして光硬化型樹脂の代りに10%に溶解したポリビニルアルコールを含浸させたものと、ニトロセルロースを酢酸エチルに溶解したクリヤラッカーを含浸させたものを作成したが両者共溶媒が蒸発して乾燥したもののは透明にならずオーバーヘッドプロジェクター用の原稿としては全く使用できないものであった。

実施例2

親水性透明下引きをしたポリエスチルフィルム(厚さ50μm)に、ポリビニルアルコール(クラレ社製PVA117)10部、ホワイトカーボン(日

本シリカ製エラストシールLP)100部よりなる固型分20%の塗布液をエアテイフコーテーで片面に固型分10%/m²になるように塗布、乾燥して記録シートとした。これにインクジェットプリンターで画像を記録しついで紫外線硬化型塗料(日本ペイント㈱ユーピコート・クリヤー:主成分アクリロイル基を有するオリゴマー)を8%/m²塗布した。次いで塗布面に対して日本電池㈱製80W/cm高圧水銀ランプで数秒間露光し塗料を硬化した。この様にして作成した記録媒体はインクジェット画像を残すことなく透明なフィルム状に成形され充分な透明性を有しているためオーバーヘッドプロジェクター用の原稿として充分使用出来るものであった。